

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-211966

(43)Date of publication of application : 17.09.1987

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
H01B 5/14
H01L 29/46

(21)Application number : 61-054488

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1986

(72)Inventor : HIRATA MASAHIRO
MISONOO MASAO
KAWAHARA HIDEO

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the conversion efficiency of a photoelectric element by a method wherein a transparent conductive film is formed of a dual layered structure composed of a fluorotin oxide film containing another transparent conductive film and a tin oxide film not containing halogen excluding chlorine.

CONSTITUTION: A transparent conductive film α is formed of a dual layered structure comprising a transparent conductive film mainly composed of a tin oxide containing fluorine and another transparent conductive film mainly composed of another tin oxide not containing fluorine. The overall thickness of conductive film α is specified to be 0.6~1.0 μ m while the ratio of tin oxide film containing fluorine to the overall film thickness is specified not to exceed 50. Through these procedures, the conversion efficiency of a photoelectric element can be increased.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-211966

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月17日

H 01 L 31/04

H 01 B 5/14

H 01 L 29/46

A-6851-5F

A-7227-5E

Z-7638-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 透明導電膜

⑯ 特 願 昭61-54488

⑰ 出 願 昭61(1986)3月12日

⑱ 発 明 者 平 田 昌 宏 大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 発 明 者 御 園 生 雅 郎 大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑳ 発 明 者 河 原 秀 夫 大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ㉑ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地
 ㉒ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

〔産業上の利用分野〕

本発明は酸化錫を主成分とする二層構造をもった透明導電膜、特に太陽電池用透明導電膜に関する。

〔従来の技術〕

近年、透明導電基板に非晶質シリコン(a-Si)を用いた光電変換素子を形成し、次いでAl等の電極を形成した低コストの太陽電池が知られている。かかるa-Si太陽電池は光電交換効率が他の結晶半導体を用いた太陽電池に比べ低いことから、それを大にするため種々の対策が施されている。

そのひとつとして、塩素以外のハロゲンを含まない膜厚0.7μm以上の酸化錫膜を透明導電膜に用いることが提案されている。塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜は膜厚を厚くすることにより高透過性を保ちながら面積抵抗が小さくできるため、膜厚が0.7μm以上のものを透明導電膜に用いた場合には同じ膜厚のフッ素がドーブされた酸化錫膜を用いるよりも太陽電池の光電変換効率が大きくなる。

1. 発明の名称

透明導電膜

2. 特許請求の範囲

- (1) フッ素を含む酸化錫を主成分とする透明導電膜と、フッ素を含まない酸化錫を主成分とする透明導電膜からなる二層構造を有する透明導電膜
- (2) 透明基板上に設けられたフッ素を含む酸化錫を主成分とする透明導電膜上にフッ素を含まない酸化錫を主成分とする透明導電膜からなる特許請求の範囲第1項に記載の透明導電膜
- (3) 透明導電膜全体の膜厚が0.6μm乃至1.0μmである特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の透明導電膜
- (4) 透明導電膜^{全体}の膜厚に対するフッ素を含む酸化錫を主成分とする透明導電膜の膜厚の割合が50%未満である特許請求の範囲第3項に記載の透明導電膜

3. 発明の詳細な説明

(1)

(2)

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫はフッ素がドーピングされた酸化錫膜よりも面抵抗抵抗が大きい、塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫を透明導電膜として用いた太陽電池では光電変換効率の向上に限度があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は前記問題点を解決するためになされたものであって、光電素子の光電変換効率を高めるのに好適な光電素子用透明導電基板を提供するのである。

すなわち、本発明は、高温に加熱した透明基板に錫化合物及びフッ素を含む化合物を接触させて熱分解反応により該透明基板の上に含フッ素酸化錫を主成分とする透明導電膜を形成し、さらに、この含フッ素酸化錫膜を堆積した透明基板を加熱し、塩素以外のハロゲンを含まず、塩素を含む錫化合物を接触させるか、又はハロゲンを含まない錫化合物とHCl等の塩素を含む化合物を接触させて熱分解酸化反応により、該含フッ素酸化錫膜上に、

(3)

膜を形成する場合にはフッ素を含む化合物を高温の透明基板に接触させる気相化学反応法(CVD法)か、錫化合物の溶液をスプレーで高温の透明基板に吹き付けるスプレー法等により行うことができる。中でも400°C~600°Cに加熱された透明基板に錫化合物の蒸気及びフッ素を含む化合物を接触させて、含フッ素酸化錫膜と塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜からなる二層構造を有する透明導電膜を付着させるCVD法が好んで用いられる。

本発明において、二層構造を有する透明導電膜全体の厚みは0.6μm乃至1.0μmとするのであるが、特に光電変換効率を高くするためには全体の膜厚に対するフッ素を含む酸化錫膜の膜厚の割合を50%未満とすることが望ましい。

〔作 用〕

透明導電膜をフッ素酸化錫膜と塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜からなる二層構造とすることにより、同じ膜厚の含フッ素酸化錫膜より透過率が高く、また塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜より抵抗の低い透明導電膜が得られる

(5)

塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜を堆積させた二層構造を有する透明導電膜である。

本発明中、塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜の形成に用いることのできる錫化合物は塩素以外のハロゲンを含まない錫化合物、特に塩素を含む錫化合物が好ましいが、塩素を含まない錫化合物を用いる場合にはHCl等の塩素を含む化合物を原料気体中に混入すればよい。塩素を含む錫化合物としては $C_4H_9SnCl_3$ 、 $SnCl_4$ 及び $(CH_3)_2SnCl_2$ 等を用いることができ、塩素を含まない錫化合物としては $(C_nH_{2n+1})_4Sn$ (但し $n=1\sim4$)、 $(CH_3)_2SnH_2$ 、 $(C_4H_9)_3SnH$ 、及び $(C_4H_9)_2Sn(COOCH_3)_2$ 等を用いることができる。

また含フッ素酸化錫膜の形成には、前記全ての錫化合物を用いることができ、フッ素を含む化合物としては CH_3CHF_2 、 CH_3CClF_2 、 $CHClF_2$ 、 CHF_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_3Cl 、 CF_3Br を用いることができる。

本発明において、これらの錫化合物を加熱した透明基板に接触させて熱分解酸化反応をさせるには錫化合物蒸気と酸化性ガス及び含フッ素酸化錫

(4)

ので、光電素子の変換効率を高めることができる。

〔実 施 例〕

大きさが25(mm)×30(mm)、厚味1.1(mm)の酸化珪素被膜付ソーダライムガラスを十分に洗浄、乾燥しガラス基板とした。このガラス基板上に以下のようにして透明導電膜を付着した。

モノブチル錫トリクロライドの蒸気、水蒸気、酸素ガス1.1-ジフルオロエタンガスおよび窒素ガスの調整された混合気体を用いCVD法により550°Cに加熱されたガラス基板上に含フッ素酸化錫膜を形成した。

この含フッ素酸化錫膜を堆積させたガラス基板を550°Cに加熱し、モノブチル錫トリクロライドの蒸気、水蒸気、酸素ガスおよび窒素ガスの調整された混合気体を用いCVD法により含フッ素酸化錫膜上に塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜を形成した。

含フッ素酸化錫膜及び塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜を形成する際、それぞれの成膜時間を変えることで、全体の膜厚が0.85μmで、全

(6)

体の膜厚に対するフッ素を含む酸化錫膜の膜厚の割合 x が、15, 26.5, 50, 65, 76.5及び100パーセントであるような6種類の試料を得た。

これらの試料について、可視光透過率及び面積抵抗を測定した。第1図及び第2図に得られた測定結果を示す。図より明らかなように x を変化させることにより透過率を一定に保ちつつ面積抵抗を小さくすることができる。

これらの試料を用いてアモルファスシリコン太陽電池を以下の手順で作成した。

モノシラン(SiH_4)ガスを主成分とする原料ガスを用いて170Pa程度の圧力下で容量結合型高周波グロー放電装置により、

- (1) p型半導体層(ホウ素ドーパの a-SiC:H , 約 $0.015\mu\text{m}$ 厚)
- (2) 真性半導体層(a-Si:H , 約 $0.5\mu\text{m}$ 厚)
- (3) n型半導体層(リンドーパのマイクロクリスタリン $\text{Si}(\mu\text{C-Si})\text{:H}$, 約 $0.050\mu\text{m}$ 厚)

をそれぞれ順次に堆積させ、最後にA β 電極(約 $0.1\mu\text{m}$ 厚)を真空中(約 10^{-4}Pa)で蒸着法によ

(7)

図は前記膜厚比に対する透明導電膜の面積抵抗を示すグラフ、第3図は前記膜厚比の透明導電膜を用いた非晶質シリコン太陽電池のエネルギー変換効率(相対値)を示すグラフである。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野 精 市



り作成した。

上記A β 電極を作成する際基板上に直径2mmの穴があいたマスクをのせておき、直径2mmの太陽電池を16ヶ作成した。

得られた太陽電池にAM1の $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光を照射し、エネルギー変換効率を測定した。第3図に得られた測定結果を示す。図より明らかなように、 x が50%未満で、塩素以外のハロゲンを含まない酸化錫膜($x=0$)よりもエネルギー変換効率が大きい。

(発明の効果)

本発明によれば実施例からも明らかなとおり、エネルギー変換効率の向上に寄与する太陽電池透明導電膜を得ることができる。

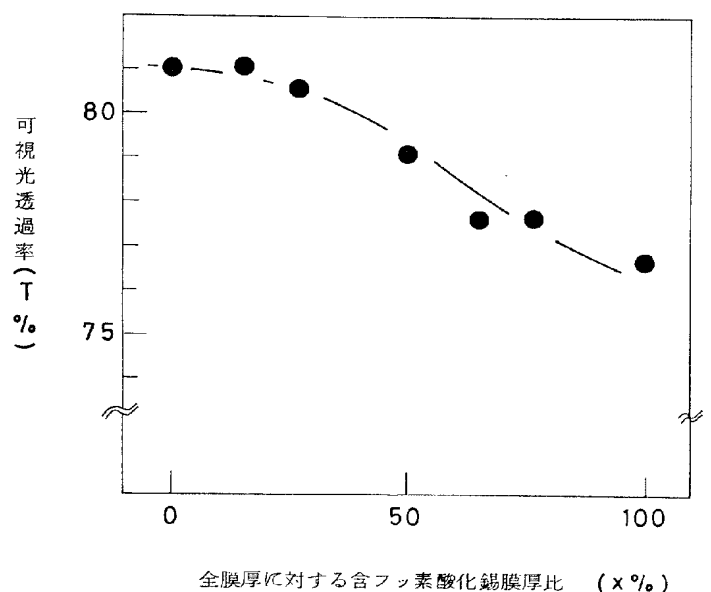
また本発明は、太陽電池以外の光電素子用の透明導電膜として利用できることは明らかである。

図面の簡単な説明

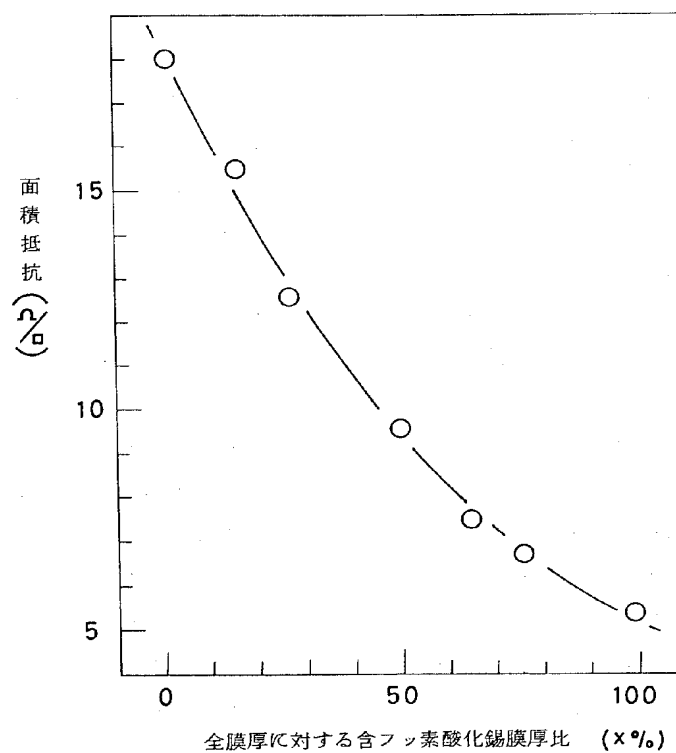
図面は本発明の実施例を示すものであって、第1図は透明導電膜の全膜厚に対する含フッ素酸化膜厚比に対する可視光透過率を示すグラフ、第2

(8)

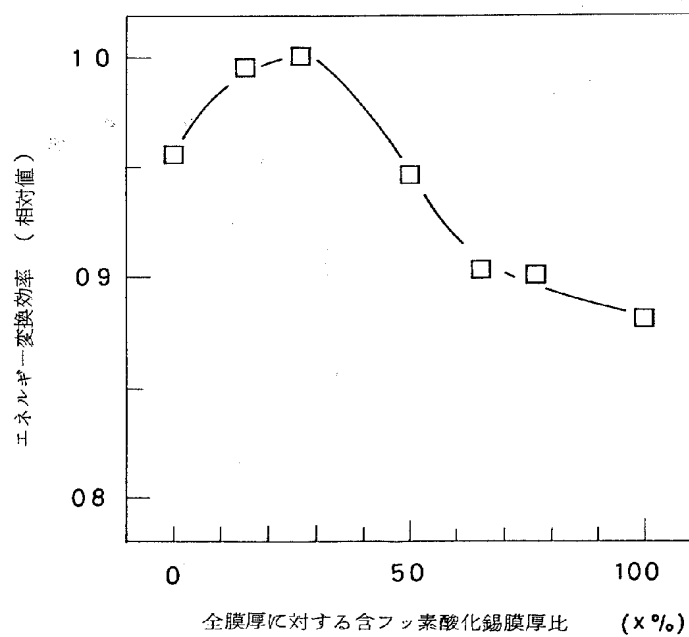
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手 続 補 正 書 (自 発)

7. 補正の内容

昭和 61 年 4 月 10 日

第 3 図を別紙の通り補正する。

特許庁長官殿

以 上

1. 事件の表示

特願昭 61 - 54488 号

特公昭 - 号

2. 発明の名称

透明導電膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地

名 称 (400) 日本板硝子株式会社

代表者 刺 賀 信 雄

4. 代 理 人

住所 東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

新橋住友ビル

日本板硝子株式会社 特許部 内

電東京(03)-436-8905(直通)

氏名 弁理士(6908)大 野 精 市

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

図 面

(2)

第 3 図

